

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-083029

(43)Date of publication of application : 16.04.1987

(51)Int.Cl.

B01J 2/00

(21)Application number : 60-223158

(71)Applicant : NARA KIKAI SEISAKUSHO:KK

(22)Date of filing : 07.10.1985

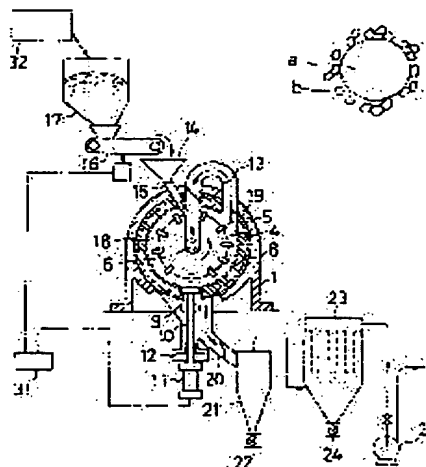
(72)Inventor : NARA YORIKI
KOISHI MASUMI

(54) METHOD AND APPARATUS FOR SURFACE MODIFICATION OF SOLID PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently prepare a function composite/hybrid powdery material having uniform and stable physical properties, by modifying the surfaces of solid particles by a method wherein other solid particles are embedded in or fixed to the surfaces of solid particles using an impact type striking means.

CONSTITUTION: A powder to be treated, wherein sub-particles are adhered to the surfaces of a definite amount of main particles, for example, by utilizing an electrostatic phenomenon, is charged in a stock material hopper 14 from a weighing feeder 16 within a short time and enters an impact chamber 18 through a chute 15 and the powder particle group is subjected to instantaneous striking action by a large number of impact pins 5 of a rotary disc 4 rotating at a high speed in the impact chamber 18 and further impinges against a peripheral impact ring 8 to continuously impart strong compression force to the sub-particles on the surfaces of the main particles. At the same time, the powder to be treated is recirculated through a recirculation circuit 13 while carried by a recirculation gas stream to again return to the impact chamber 18 to again receive striking action. As a result, the sub-particles (b) are strongly fixed to the surfaces of the main particles (a).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-2009

⑬ Int. Cl.⁵

B 01 J 2/00
B 29 B 9/16
C 08 J 3/12

識別記号

B

庁内整理番号

6791-4G

7729-4F

Z

7918-4F

⑭公告 平成3年(1991)1月14日

発明の数 1 (全6頁)

⑮発明の名称 固体粒子の表面改質方法

⑯特 願 昭60-223158

⑰公 開 昭62-83029

⑱出 願 昭60(1985)10月7日

⑲昭62(1987)4月16日

⑳発 明 者 奈 良 自 起 東京都品川区東大井4-14-8

㉑発 明 者 小 石 真 純 神奈川県相模原市鶴野森30 鶴野森E 403

㉒出 願 人 株式会社 奈良機械製 東京都大田区城南島2-5-7
作所

㉓代 理 人 弁理士 奥 山 尚 男 外2名

審 査 官 官 本 晴 視

㉔参 考 文 献 特開 昭53-18650 (JP, A) 特開 昭52-56060 (JP, A)
特開 昭60-129144 (JP, A) 特公 昭50-37631 (JP, B1)

1

㉕特許請求の範囲

1 衝撃室内に、衝撃ピンを周設した回転盤を配置すると共に、該衝撃ピンの最外周軌道面に沿い、かつそれに対して一定の空間を置いて衝突リングを配置し、前記衝撃ピンの回転によって発生した気流を、前記衝撃室と、前記衝突リングの一部から前記回転盤の中心部付近に開口する循環回路とに誘導・循環させ、該気流と共に粒径100~0.1 μ mの固体粒子と、該固体粒子よりも小さな粒径10~0.01 μ mの他の微小固体粒子とから構成される粉体粒子群の全量を、繰り返し前記衝撃室と前記循環回路とを通過させ、前記衝撃ピンと、前記衝突リングとの間で前記固体粒子を粉砕しない範囲の機械的打撃により、該固体粒子の表面に前記他の微小固体粒子を付着させながら、または、

2 予め固体粒子と他の微小固体粒子とを混合し、該固体粒子の表面に該他の微小固体粒子を付着させておくことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の固体粒子の表面改質方法。

3 補助手段として加熱し、粒子相互を融着させることを特徴とする特許請求の範囲第1又は第2

2

項に記載の固体粒子の表面改質方法。

4 不活性ガス雰囲気下で上記埋設又は固着工程を行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項~第3項のいずれかに記載の固体粒子の表面改質方法。

㉖発明の詳細な説明

本発明は、核となる粒子(以下母粒子という)の表面にあらかじめ微粒子(以下子粒子という)を付着させておくか、又は付着させずにおき、該子粒子を母粒子の表面に埋設又は固着させて、母粒子の表面改質を行なう方法に関する。

従来、一般に固体粒子の固結防止、変色変質防止、分散性の向上、流動性の改善、触媒効果の向上、消化・吸収の制御、磁気特性の向上、耐光性の向上などを目的として各種の表面改質が、物理吸着法、化学吸着法、真空蒸着法、静電付着法、溶解物質の被覆法、特殊スプレードライイング法などの方法で行われて来た。これらのうち、特に固体粒子の表面を固体粒子で、即ち、粉体の表面を粉体で表面改質する場合は、公知の各種ミキサー型やボールミル型の攪拌機を使つて長時間(数時間~数十時間)攪拌し、攪拌に伴って生ずる静電現象やメカノケミカル現象を応用して改質を行つて来たが、母粒子に対する子粒子の密着性が十分

でなく、そのため改質後の粉体を次工程で混合、混練、分散、ペースト化等の加工をする場合、子粒子が簡単に脱落したり、成分偏析を生じたりしてその操作条件を著しく制限するばかりでなく、加工後の生産品の品質にバラツキが生じる最大の原因となっていた。

さらにまた、上記の各種ミキサー、ボールミル等を使用した粉体一粉体系の表面改質にあつては、一般に母粒子表面に対する子粒子の定着力が弱いため、所望の表面改質を得るためには数時間乃至数十時間を要し、そのため装置が大型となり、加工効率が極めて悪いなどの問題があつた。

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、従来技術の問題点を解消し、第1図に示す如く、母粒子の表面全域にわたつて子粒子を機械的手段により、必要に応じて補助的手段として熱的手段を用いて強制的に埋設または固着させて強固に固定化し、極めて短時間（数秒～数分間）のうちに均一な安定した粉体粒子の表面改質を行ない、それによつて機能性複合材料（ハイブリッドパウダー）を得ることができる方法を提供するもので、その要旨は、衝撃室内に、衝撃ピンを周設した回転盤を配置すると共に、該衝撃ピンの最外周軌道面に沿い、かつそれに対して一定の空間を置いて衝突リングを配置し、前記衝撃ピンの回転によつて発生した気流を、前記衝撃室と、前記衝突リングの一部から前記回転盤の中心部付近に開口する循環回路とに誘導・循環させ、該気流と共に粒径 $100\sim 0.1\mu\text{m}$ の固体粒子の、該固体粒子よりも小さな粒径 $10\sim 0.01\mu\text{m}$ の他の微小固体粒子とから構成される粉体粒子群の全量を、繰り返し前記衝撃室と前記循環回路とを通過させ、前記衝撃ピンと、前記衝突リングとの間で前記固体粒子を粉砕しない範囲の機械的打撃により、該固体粒子の表面に前記他の微小固体粒子を付着させながら、または、付着させた後、該他の微小固体粒子を埋設又は固着させることを特徴とする固体粒子の表面改質方法。

本発明の方法で表面処理できる代表的母粒子粉体としては、一般にその粒径が $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度であるところの二酸化チタン、酸化鉄などの顔料、エポキシパウダー、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、ポリスチレンパウダーなどの合成高分子材料、及びデンプン、セルロース、シ

ルクパウダーなどの天然材料、また、代表的子粒子粉体としては、一般に粒径が $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 程度であるところのシリカコロイド粒子、アルミナコロイド粒子、二酸化チタンパウダー、亜鉛華パウダー、酸化鉄パウダー、雲母パウダー、炭酸カルシウムパウダー、硫酸バリウムなどの天然、合成材料または各種合成顔料などである。しかし、これら材料に限定されることなく、各種化学工業、電気、磁気材料工業、化粧品、塗料、印刷インキ、及びトナー、色材、繊維、医薬、食品、ゴム、プラスチック、窯業などの工業界で使用されている各種材料の各組み合わせ成分に適用することができる。

なお、一般に母粒子として大粒径で硬度の小さなもの、子粒子として小粒径で硬度の大きなものを用いるが、材料粒子の大きさの組合わせによつては、母粒子と小粒子が逆になることもある。即ち、より硬い母粒子の表面に、より軟らかい小粒子を固着・固定化させることもできる。

以下、本発明の実施例について図面を参照しながら詳細に説明する。

第2図及び第3図は衝撃式打撃手段として粉体衝撃装置を用いた例を示す。同図において、1は本発明方法を実施するために使用する粉体衝撃装置のケーシング、2はその後カバー、3はその前カバー、4はケーシング1内にあつて高速回転する回転盤、5は回転盤4の外周に所定間隔を置いて放射状に周設された複数の衝撃ピンであり、これは一般にハンマー型またはプレート型のものである。6は回転盤4をケーシング1内に回転可能に軸支持する回転軸、8は衝撃ピン5の最外周軌道面に添い、かつそれに対して一定の空間を置いて周設された衝突リングであり、これは、各種形状の凹凸型または円周平板型のものを用いる。9は衝突リングの一部を切欠いて設けた改質粉体排出用の開閉弁、10は開閉弁9の弁軸、11は弁軸10を介して開閉弁9を操作するアクチュエーター、13は一端が衝突リング8の内壁の一部に開口し、他端が回転盤4の中心部付近の前カバー3に開口して閉回路を形成する循環回路、14は原料ホッパー、15は原料ホッパー14と循環回路13とを連絡する原料供給用のシュート、16は原料計量フィーダー、17は原料貯槽である。18は回転盤4の外周と衝突リング8との間に設

5

けられた衝撃室、19は循環回路13への循環口を夫々示す。20は改質粉体排出シュート、21はサイクロン、22はロータリーバルブ、23はバッグフィルター、24はロータリーバルブ、25は排風機、31は本発明の方法を実施するために使用する粉体衝撃装置の運転を制御する時限制御装置、32はあらかじめ母粒子の表面に子粒子を付着させる必要のある場合に使用する各種ミキサー電動乳鉢等公知のプレプロセッサーを夫々示す。

上記装置を用いて、本発明の粉体表面改質の方法を実施する場合、次の要領で操作する。

まず、改質粉体排出用の開閉弁9を閉鎖した状態としておき、必要に応じて不活性ガスを装置内に導入しながら、駆動手段（図示せず）によつて回転軸6を駆動し、改質処理すべき物質の性質により母粒子が破碎しない5m/sec~160m/secの範囲の周速度で回転盤4を回転させる。この際回転盤4外周の衝撃ピン5の回転に伴つて急激な空気・不活性ガスの気流が生じ、この気流の遠心力に基づくファン効果によつて衝撃室18に開口する循環回路13の循環口19から循環回路13を巡つて回転盤4の中心部に戻る気流の循環流れ、即ち完全な自己循環の流れが形成される。しかもこの際発生する単位時間当りの循環風量は、衝撃室と循環系の全容積に較べて著しく多量であるため、短時間のうちに莫大な回数の空気流循環サイクルが形成されることになる。

次に一定量の母粒子の表面に例えば静電現象を利用して子粒子を付着させた被処理粉体を、計量フィーダー16より原料ホッパー14に短時間で投入する。プレプロセッサー32を使用する必要のない場合は、母粒子、子粒子を夫々別々に計量して原料ホッパー14に投入する。被処理粉体は原料ホッパー14に投入する。被処理粉体は原料ホッパー14からシュート15を通り衝撃室18に入る。衝撃室18へ送入された粉体粒子群は、ここで高速回転する回転盤4の多数の衝撃ピン5によつて瞬間的な打撃作用を受け、さらに周辺の衝突リング8に衝突して母粒子表面の子粒子が選択的に強度の圧縮作用を受ける。そして同時に前記循環ガスの流れに伴伴して被処理粉体は循環回路13を循環して再び衝撃室18へ戻り、再度打撃作用を受ける。

6

この様な衝撃作業が短時間のうちに連続して何回も繰り返され、子粒子は母粒子の表面へ埋設または強固に固着される。そしてこの一連の衝撃作業、即ち母粒子表面に対する子粒子の埋設または固着固定化作業は、母粒子の全表面が均一に、しかも強固に固定化されるまで継続させるが、衝撃室と循環系の全容積に較べて多量のガス（空気及び不活性ガス）が系内を循環するため、ガスと同伴して循環する被処理粉体（母粒子と子粒子）は極めて短時間のうち莫大な衝撃回数を受けることになる。一回分の処理量にもよるが、この表面固定化に要する時間は被処理粉体の供給時間を含めても一端に数秒乃至数分の極めて短時間で終了する。

第1図1~2は、母粒子aに子粒子b又は子粒子bおよび異種の子粒子cを予め静電気により付着させた状態を示すが、上記固定化作業を受けることによつて、同図3~5に示すように、母粒子aは破碎されずに、その表面に子粒子bが埋設、固着され、さらに、子粒子bと子粒子cの供給順序を変えることによつて、同図6~8に示すように母粒子aに互いに異なる子粒子b、cを単層又は複層に固着させることができる。

以上の固定化作業が終了した後、改質粉体排出用の開閉弁9を鎖線で示す位置に移動させて開き、固定化処理された粉体を排出する。この固定化処理された粉体は、それ自身に作用している遠心力（処理粉体に遠心力が作用しているところであれば排出弁9の位置は別のところでも良い。）と、排風機25の吸引力によつて短時間（数秒間）で衝撃室18及び循環回路13から排出され、シュート20を通つてサイクロン21及びバッグフィルター23などの粉末補集装置に誘導された後補集され、ロータリーバルブ22、24を介して系外に排出される。

固定化処理された粉体排出後、開閉弁9は直ちに閉鎖され、再び計量フィーダー16から、次回以降の一定量の被処理粉体が衝撃室に供給されて同様な工程を経て固定化処理された粉体が次々と生産される。なお、これら一連の回分固定化処理操作は、関連機器の動作時間に関連して、予め時限設定された時限制御装置31によつて制御され継続される。

また、固定化処理操作中、熱的処理を補助的に

併用する必要がある場合（例えば母粒子と子粒子の硬度の差をより大きくする必要のある場合など）は、衝突リング 8 や循環回路 13 をジャツケット構造とし、各種の熱媒や冷媒を通して被処理粉体の固定化処理に都合のよい温度条件を設定することができる。

また、本発明の方法を実施するために使用する粉体衝撃装置においては、前記回転盤 4 に補助羽根を装着し、循環流に更に強制力を与えることもできる。すなわち、循環風量を増大させれば単位時間内の循環回数が増加し、従って粉体粒子の衝突回数も増加するので、固定化処理時間を短縮することができる。

次に本発明の方法を実施するために使用する粉体衝撃装置において行なう粉体表面の改質（固定化）作業においては、被処理粉体の固定化中における酸化劣化を防止したり、発火や爆発を防止する目的で窒素ガスなどの各種の不活性ガスを使用する場合を説明する。

第 4 図は本発明に係る粉体衝撃装置において、この不活性ガスを使用する実施例を示す。なおこの実施例の説明に際し、前記実施例と同一部材については同一符号を付し、説明を省略する。第 4 図において、26 は原料ホッパー 14 の下部に設けた原料供給弁、12 は原料供給用のシュート 15 に開口する不活性ガスの供給弁、28 は不活性ガス供給源、29 は不活性ガスの供給路を示す。尚、この実施例では循環回路 13 をケーシング 1 内に収納した態様を示す。

運転開始に際して、まず、原料供給弁 26 を閉じ、開閉弁 9 を開いたあと、不活性ガスの供給弁 27 を開き衝撃室 18 及び循環回路 13 内に不活性ガスを充填させておく。この固定化作業開始に先立って行なう衝撃室及び循環回路内への不活性ガスの置換は、通常数分以内で終了する。

次に開閉弁 9 と供給弁 27 とを同時に閉じたあと、直ちに原料供給弁 26 を開いて、予め計量された被処理粉体をシュート 15 を通じて衝撃室 18 に供給する。なお供給後、供給弁 26 は直ちに閉の状態に戻し、その信号を受けて計量フィーダー 16 は原料ホッパー 14 に次回の被処理粉体を計量して供給しておく。

以後、不活性ガスと共に前記実施例の場合と同様に被処理粉体の衝撃を行ない、被処理粉体は循

環回路 13 内を循環しながら不活性ガスとの十分な接触を保ちつつ固定化処理される。次に開閉弁 9 と供給弁 27 とを開くと固定化処理された粉体は、衝撃室 18 及び循環回路 13 からシュート 20 へ排出され、同時に衝撃室 18 及び循環回路 13 は新しい不活性ガスで置換される。排出された固定化粉体は前記実施例と同様に処理される。

以後は開閉弁 9 及び供給弁 27 を閉じて原料供給弁 26 を開とすれば、次回分の固定化処理操作が進行する。なお、不活性ガスの供給、停止を含むこれら一連の回分固定化操作は、前記実施例と同様に時限制御装置 31 によつて制御され継続される。

上述の如く、本願発明に係る固体（粉体）粒子の表面改質の方法の特長は、衝撃式打撃手段としての粉体衝撃装置の微小粉体粒子に体する強力な衝撃力と、母粒子と子粒子のもつ硬度の差に着目し、かつ一定の形状を有する母粒子の全表面に対する衝撃力付与のための衝撃力の大きさそれ自体および衝撃回数を任意に調節できることにある。

また、第 1 図に示す如く本発明の方法によれば、各種材料の母粒子に対する子粒子の固定化は単なる一成分粒子による単粒子層の固定化処理にとどまらず、二成分以上の子粒子の固定化、さらには一成分以上の子粒子による複数層に固定化処理することができる。

また、本発明の方法によれば、各母粒子に対する固定化子粒子の場合（比率）がそれ程厳密でなくともよい場合（即ち、全体としての成分比率が一定であればよい場合）は、各種ミキサー、電動乳鉢などのブレブロッセッサーを使用せず、別々の計量された母粒子粉対と子粒子体を直接衝撃室に供給して母粒子表面に対する子粒子の固定化処理を行なうことができる。

以上のように、本願発明に係る固体粒子の表面改質方法によれば、各種粉体材料の組合わせから成る母粒子に対して子粒子を埋設または強固の固着・固定化させる表面の改質処理を行ない、均一で安定した特性を有する機能性複合・混成粉体材料（コンポジットまたはハイブリッドパウダー）を極めて短時間で効率よく生産することができる。

実施例 1

回転盤に周設された 8 枚のプレート型衝撃ピン

の外径が235mm、循環回路の直径が54.9mmである第2図の粉体衝撃装置を使用した。母粒子として平均粒径 $dp50=50\mu m$ の球状ナイロン12の表面に平均粒径 $dp50=0.3\mu m$ の二酸化チタン子粒子をあらかじめミキサーで付着させたオーダードミクスチャーを夫々下表に示す処理条件で固定化処理した結果、何れも二酸化チタン（子粒子）がナイロ*

*ン12(母粒子、核粒子)の表面に埋設または強固に固着して固定化され、均一安定したナイロン12の二酸化チタンによる表面改質粉体を得た。

なお、前記実施例(T-3)で得られた固定化改質後の粉体の走査型電子顕微鏡を第5図に示す。

ナイロン12(球状)を核とする二酸化チタン固定化処理条件

実施番号	回転盤回転数	ピン外周速度	循環風量	循環回数	粉体供給量	処理時間	粉体温度	固定化程度の判定
T-1	(r/min) 9835	(m/s) 115.5	(m ³ /min) 3.3	(回) 1158	(g) 70	(min) 2	(℃) 120	優
T-2	//	//	//	1158	35	2	80	//
T-3	//	//	//	3474	//	6	112	//
T-4	6540	80.5	2.3	2418	//	6	68	//

(註) 上表に記載した循環回数は、実測した循環風量を基に、衝撃室の容積及び循環回路の内容積から算出した。

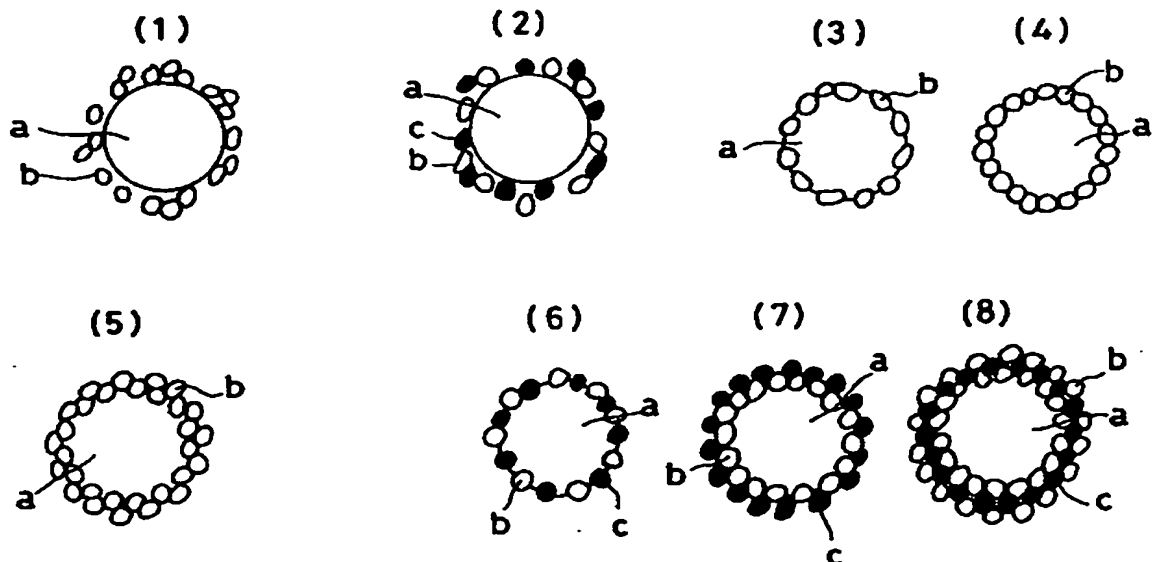
図面の簡単な説明

第1図1～8は本発明に係る方法で処理される各種改質前粉体と改質固定化後の粉体の態様を示す概念的な説明図、第2図は、本発明の方法を実施するために使用する粉体衝撃装置の一実施例を、その前後装置とともに系統的に示した概念的な説明図、第3図は第2図の側断面説明図、第4

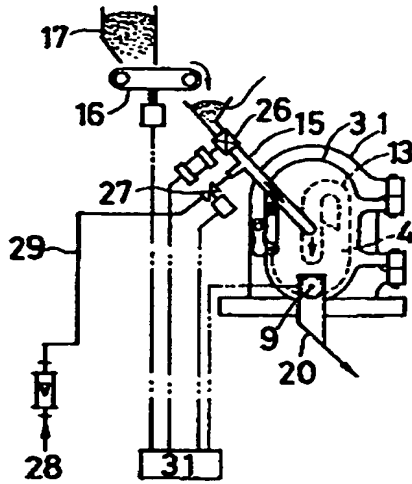
図は同じく不活性ガスを用いる場合の他の実施例の説明図であり、第5図は表面改質後の粉体の走査型電子顕微鏡写真を示し、同図1は6000倍、同図2は2000倍、同図3は4000倍のものを示す。

a……母粒子、b、c……子粒子、1……衝撃式粉砕機。

第1図

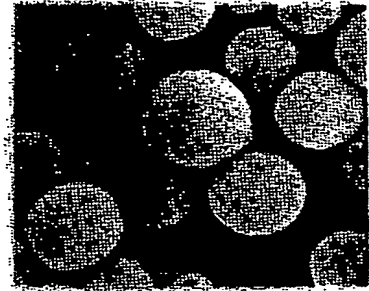


第 4 图

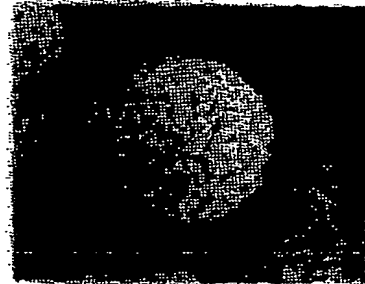


第 5 图

(1)



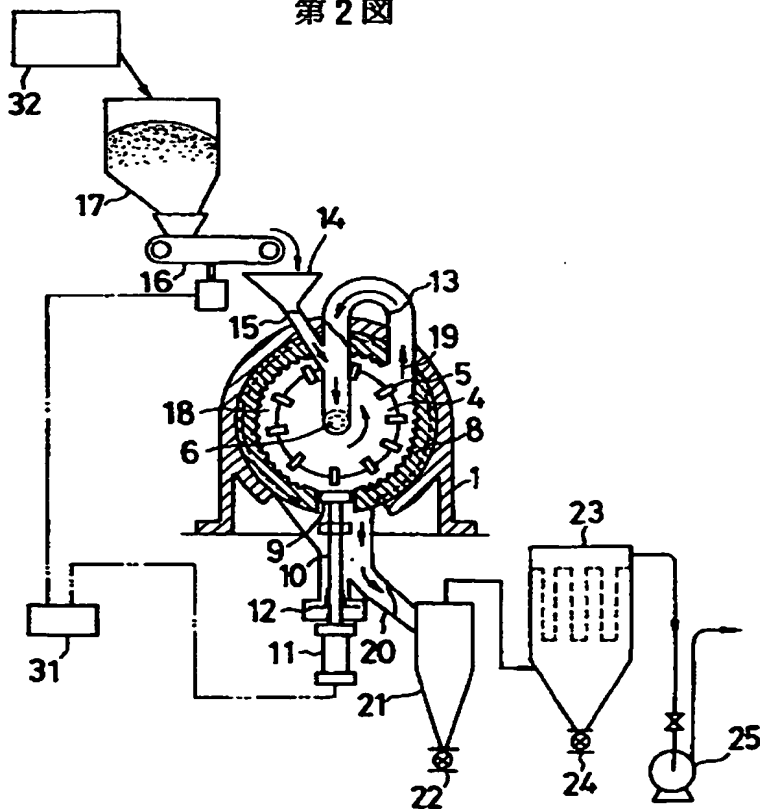
(2)



(3)



第 2 图



第 3 图

